

adherence of the matrix, enabling a wider range of matrix materials to be used.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - patch; (1)  
support sheet; (2)  
matrix; (3)  
permeable structure; (4)  
surface of matrix that contacts the skin; (5)  
protective coating (9a and 9b.)  
pp; 11 DwgNo 1/4

Title Terms: PATCH; APPLY; COSMETIC; PHARMACEUTICAL; SKIN; CONTAIN; SELF;  
ADHESIVE; MATRIX

Derwent Class: A14; A17; A96; B07; D22; P32

International Patent Class (Main): A61F-013/00; A61F-013/02; A61K-007/48;  
A61K-009/70

International Patent Class (Additional): A61K-007/00

File Segment: CPI; EngPI

### **DE 19715477**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012219206 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1999-025312/\*199903\*

XRAM Acc No: C99-007949

XRPX Acc No: N99-019371

**Production of barium and/or strontium hexaferrite magnetic particles - by  
melting glass under oxidising conditions, giving particles of high  
coercive field strength for cosmetic or pharmaceutical use**

Patent Assignee: LANCASTER GROUP GMBH (LANC-N)

Inventor: GOLZ-BERNER K; HUELSENBERG D; KNAUF O; LINZ H; MICHELSEN C;  
UNBEKANNT J; ZASTROW L

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19715477	A1	19981015	DE 1015477	A	19970410	199903 B

Priority Applications (No Type Date): DE 1015477 A 19970410

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 19715477	A1		7	H01F-001/09	
-------------	----	--	---	-------------	--

Abstract (Basic): DE 19715477 A

Preparation of hard magnetic barium/strontium hexaferrite single domain particles (I) of formula  $MO_6Fe_2O_3$  (where, M = Ba and/or Sr), having a high coercive field strength, involves: (i) melting a pure glass of molar composition 25-30%  $Fe_2O_3$ , 40-42% BaO and 30-33%  $B_2O_3$  under strong and consequent oxidising conditions at 1360 plus or minus 20 deg. C; (ii) rapidly cooling the melt at 104 deg. C/s or more with simultaneous flake formation; (iii) tempering the obtained glassy flakes at 790-840 deg. C for 1-3 h; (iv) breaking up the flakes; (v) removing the readily acid-soluble matrix; and (vi) washing and drying the obtained crystalline (I) phase. Also claimed is an apparatus for preparing hard magnetic single domain particles (II) having high coercive field strength, consisting of melting, cooling, tempering

(20), grinding (21) and separating (22) devices. The melting device consists of a directly heated platinum crucible (1), below which is a directly heated purifying tube and homogeniser (2) having at least one first horizontal section (3). A vertical section (4) is connected to the first horizontal section (3) and to a second horizontal section (5) at the height (11) of the melt in the crucible. The tube (2) has chicanes in the individual sections. A feeder having an outlet nozzle is provided in the second horizontal section (5).

USE - The use of (II) having a particle size of 0.1-55  $\mu\text{m}$  is claimed in cosmetic compositions or in the preparation of pharmaceutical compositions. (II) (including (I)) are especially useful in cosmetic and/or pharmaceutical compositions for promoting blood flow to the skin, even without application of a magnetic field.

ADVANTAGE - The process allows the continuous preparation of small particles of controllable size, having the maximum coercivity field strength and crystal perfection.

Dwg.1/2

Title Terms: PRODUCE; BARIUM; STRONTIUM; HEXA; FERRITE; MAGNETIC; PARTICLE; MELT; GLASS; OXIDATION; CONDITION; PARTICLE; HIGH; COERCIVE; FIELD; STRENGTH; COSMETIC; PHARMACEUTICAL

Derwent Class: B06; D21; L03; V02

International Patent Class (Main): H01F-001/09

International Patent Class (Additional): A61K-007/00; A61K-033/26;

C01B-035/00

File Segment: CPI; EPI

## **FR 2750050**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011662363

WPI Acc No: 1998-079272/\*199808\*

XRAM Acc No: C98-026473

**Topical patches for treatment of acne - containing keratolytic, anti-irritant, antiseptic, antimicrobial, and hormone**

Patent Assignee: LAVIPHARM SA (LAVI-N); LAVIPHARM LAB INC (LAVI-N)

Inventor: FOTINOS S; SPIROS F

Number of Countries: 079 Number of Patents: 022

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
<b>FR 2750050</b>	A1	19971226	FR 977670	A	19970619	199808 B
WO 9748387	A1	19971224	WO 97EP3209	A	19970619	199809
AU 9733409	A	19980107	AU 9733409	A	19970619	199820
ZA 9705489	A	19980527	ZA 975489	A	19970620	199827
NO 9805938	A	19990218	WO 97EP3209	A	19970619	199917
			NO 985938	A	19981217	
EP 917461	A1	19990526	EP 97929224	A	19970619	199925
			WO 97EP3209	A	19970619	
CN 1226160	A	19990818	CN 97196862	A	19970619	199951
US 5976565	A	19991102	US 97880099	A	19970620	199953 N
BR 9709920	A	20000111	BR 979920	A	19970619	200020
			WO 97EP3209	A	19970619	
JP 2000513347	W	20001010	WO 97EP3209	A	19970619	200053



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 15 477 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**H 01 F 1/09**  
A 61 K 7/00  
A 61 K 33/26  
C 01 B 35/00

⑲ Aktenzeichen: 197 15 477.8  
⑳ Anmeldetag: 10. 4. 97  
㉑ Offenlegungstag: 15. 10. 98

**DE 197 15 477 A 1**

㉒ **Anmelder:**  
Lancaster Group GmbH, 67059 Ludwigshafen, DE  
  
㉓ **Vertreter:**  
H. Felke und Kollegen, 10367 Berlin

㉔ **Erfinder:**  
Knauf, Otto, Dr., 98693 Ilmenau, DE; Michelsen,  
Carl-Ernst, Dr., 07749 Jena, DE; Hülsenberg,  
Dagmar, Prof. Dr., 98693 Ilmenau, DE; Linz,  
Hans-Jürgen, Dr., 99427 Weimar, DE; Unbekannt,  
Jürgen, Dr., 07749 Jena, DE; Zastrow, Leonhard,  
Prof. Dr., Monaco, MC; Golz-Berner, Karin, Monaco,  
MC

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

㉕ **Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung hartmagnetischer Einbereichsteilchen mit hoher Koerzitivfeldstärke**

㉖ Die Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren hartmagnetischer Einbereichsteilchen mit hoher Koerzitivfeldstärke, die für pharmazeutische und kosmetische Zwecke eingesetzt werden können sowie eine Vorrichtung zur Herstellung. Das Verfahren besteht darin, daß aus einem hochreinen Gemenge ein Glas der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  25 bis 30 Mol-%, BaO 40 bis 42 Mol-% und  $\text{B}_2\text{O}_3$  30 bis 33 Mol-% unter starken und konsequent oxidischen Bedingungen bei 1360 °C ± 20°C erschmolzen wird, die Schmelze einer Schnelkkühlung von  $\geq 10^4$  °C/Sekunde unter gleichzeitiger Flakesbildung unterworfen wird, die Flakes bei 790 bis 840°C getempert, danach zerbrochen werden, die in Säure leicht lösliche Matrix entfernt wird und die kristalline Hexaferritphase gewaschen und getrocknet wird. Die Vorrichtung mit Schmelzgefäß, Nachschmelzer, Läuter- und Homogenisierungsteil mit zahlreichen Einbauten ergibt einen langen Schmelzweg und bei gezieltem Temperaturprofil eine homogene Schmelze.

**DE 197 15 477 A 1**

## Beschreibung

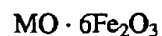
Die Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren hartmagnetischer Einbereichsteilchen mit hoher Koerzitivfeldstärke, die für pharmazeutische und kosmetische Zwecke eingesetzt werden können, sowie eine Vorrichtung zur Herstellung.

Aus der DE 30 41 960-C2 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Magnetpulvers für die Magnetaufzeichnung mit hoher Dichte bekannt, bei dem ein hexagonaler Ferrit hergestellt wird, ausgehend von z. B. Bariumoxid und Eisenoxid sowie gezielt dotiert mit einem Oxid von Titanium, Germanium, Vanadium, Niob, Antimon oder Tantal und mit Kobaltoxid, Schmelzen des Gemenges bei 1200 bis 1450°C, Abkühlen, Tempern und Aufarbeiten des Produktes. Man erhält z. B. einen Bariumhexaferrit mit niedriger Koerzitivfeldstärke, wie dieser für die Magnetaufzeichnung benötigt wird.

In der DE 43 25 071-C2 wird ein Präparat zur Durchblutungsförderung beschrieben, das hartmagnetische Einbereichsteilchen von 600 bis 1200 nm mit hoher Koerzitivfeldstärke enthält. Diese Teilchen sind Barium- oder Strontiumhexaferrite, die durch Züchtung von Einkristallen aus einer abgeschreckten Glasschmelze hergestellt werden, wobei von einem Glas des Dreistoffsystems  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  mit einem breiten Zusammensetzungsbereich ausgegangen wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von hartmagnetischen Einbereichsteilchen bereitzustellen, bei dem sowohl kleinere Teilchen als auch Teilchen maximaler Koerzitivfeldstärke und Kristallperfektion kontinuierlich gewonnen werden können sowie eine Vorrichtung dafür.

Erfindungsgemäß besteht das Verfahren zur Herstellung der hartmagnetischen Einbereichsteilchen mit hoher Koerzitivfeldstärke nach der allgemeinen Formel



worin M Barium, Strontium oder ein Gemisch von Barium und Strontium bedeutet, darin, daß aus einem hochreinen Gemenge ein Glas der Zusammensetzung

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  25 bis 30 Mol-%

$\text{BaO}$  40 bis 42 Mol-%

$\text{B}_2\text{O}_3$  30 bis 33 Mol-%

unter konsequent oxidischen Bedingungen und Vermeidung von Flüssig-Flüssig-Entmischungen bei Temperaturen von  $1360 \pm 20^\circ\text{C}$  erschmolzen wird, die kristallfreie homogene Schmelze einer Schnellkühlung mit einer Abkühlgeschwindigkeit von größer als  $10^4$  °C/Sekunde unter gleichzeitiger Flakes-Bildung unterworfen wird, die geformten glasigen Flakes bei 790 bis 840°C für 1 bis 3 Stunden getempert und danach zerbrochen werden, die leicht in Säure lösliche Matrix entfernt wird und die verbliebene kristalline Barium(Strontium)-hexaferritphase gewaschen und getrocknet wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bedeutet "konsequent oxidische Bedingungen", daß die Schmelze durch stark oxidierende Einsatzstoffe sowie eine ständige Versorgung der Schmelze stets mit Sauerstoffüberschuß gefahren wird. Dabei beträgt der Sauerstoff-Partialdruck wenigstens 0,2 bar bei Abwesenheit von Reduktionsmitteln.

Der Begriff "hochrein" bedeutet, daß jegliche zusätzliche Ionen, wie Titanium, Germanium, Vanadium, Antimon, Kobalt, Chlorid und Sulfat auch in geringen Mengen nicht vorhanden sind. Der Chloridgehalt sollte 0,002 Gew.-% nicht übersteigen. Der Gehalt von  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  sollte jeweils kleiner als 0,001 Gew.-% sein.

Der Gehalt der Summe an Fremdionen liegt somit allgemein unter 0,5 Gew.-%, vorzugsweise unter 0,3 Gew.-%.

Der technische Prozeß ist so zu führen, daß das kristalline Produkt keinerlei zweiwertiges Eisen enthält. Die Anwesenheit von zweiwertigem Eisen in Form von  $\text{FeO}$  führt zum Einbau des  $\text{FeO}$  in die Kristallstruktur des Bariumhexaferrits, wodurch Verluste bei der Koerzitivfeldstärke erzeugt werden. Das gleiche gilt für das Vorhandensein der oben genannten Fremdionen. Das Gemenge enthält somit ausschließlich die im geschmolzenen Glas enthaltenen Elemente sowie solche, die beim Schmelzen vollständig flüchtig werden, wie z. B.  $\text{CO}_2$ .

Unter dem Begriff "hohe Koerzitivfeldstärke" werden Koerzitivfeldstärken von 4000 bis 5000 Oerstedt verstanden.

Die Abkühlgeschwindigkeit der Schmelze beträgt vorzugsweise  $10^4$  bis  $10^6$  °C/Sekunde.

Die Tempertemperatur beträgt vorzugsweise 825 bis 835°C im Zeitraum von 1 bis 2,5 Stunden.

Die hergestellten hartmagnetischen Einbereichsteilchen haben eine Korngröße im Bereich von 0,1 bis 1 µm. Besonders bevorzugt sind Teilchen mit einer Korngröße von 0,1 bis 0,55 µm, insbesondere von 0,3 bis 0,5 µm. Die Einstellung der Teilchengröße kann vorzugsweise über die Temperatur und Tempertemperatur entsprechend beeinflusst werden, d. h. längere Temperzeiten z. B. führen zu größeren Teilchen und umgekehrt. Bevorzugte Temperzeiten liegen bei 60 bis 120 Minuten.

Bei der Temperung ist es ebenfalls besonders vorteilhaft, wenn die Teilchen ständig von einem sauerstoffhaltigen Gasstrom bei Abwesenheit reduzierender Bestandteile umspült werden. Der  $\text{O}_2$ -Partialdruck beträgt dabei vorteilhaft  $\geq 0,2$  bar.

Die Herstellung der Schmelze erfolgt in einer Vorrichtung in der Weise, daß in einem Einschmelzgefäß aus Platinblech unter konduktiver elektrischer Beheizung eine Schmelztemperatur im Bereich von 1340 bis 1380°C eingestellt wird, und eine Auslauftemperatur im Bereich von 1320 bis 1350°C durch zusätzliche Beheizung der Düse gewährleistet wird. Die mit dieser Temperatur auslaufende Schmelze, die so homogen wie möglich ist und keinerlei Kristalle enthält, wird unmittelbar mit einer wassergekühlten Metallfläche in Berührung gebracht, vorteilhaft mit zwei wassergekühlten, gegeneinander rotierenden Walzen, wo durch schnelle Abkühlung bei gleichzeitiger Verformung im Spalt zwischen den Walzen amorphe Schuppen (Flakes) entstehen. Diese Flakes werden anschließend bei möglichst gleichzeitiger Umspülung durch Luft, besser jedoch durch Sauerstoff, für einen Zeitraum von 1 bis 3 Stunden bei 790 bis 840°C, vorzugsweise 825 bis 835°C und 1 bis 2,5 Stunden in einer Tempereinrichtung getempert.

Die Temperung kann auch vorteilhaft bei 810 bis 820°C über 1,5 bis 2 Stunden durchgeführt werden.

Die getemperten Flakes werden zerbrochen, und anschließend wird die chemisch leichter lösliche Matrix (z. B. die Glasmatrix) entfernt, z. B. mit einer Säure, vorteilhaft mit verdünnter Essigsäure, wobei die Hexaferritphase als unlösliche Phase zurückbleibt und die löslichen Bestandteile herausgelöst werden und wieder zurückgeführt werden können. Als Säuren können auch organische Säuren, wie Ameisensäure, oder anorganische verdünnte Säuren verwendet werden.

Um den Gehalt an freiem Barium oder Strontium zu senken, insbesondere auf einen Gehalt von gleich oder weniger als 0,2 Gew.-% freies Barium oder freies Strontium, erfolgt ein mehrmaliges Waschen der Kristalle, vorzugsweise mit Wasser, und anschließend erfolgt die Trocknung zu einem Hexaferritpulver mit gut ausgebildeten hexagonalen Kristal-

len der Größe 0,1 bis 1  $\mu\text{m}$  und einer Koerzitivfeldstärke im Bereich von 4000 bis 5000 Oerstedt.

Das zur Schmelzerleichterung zugegebene Flußmittel  $\text{B}_2\text{O}_3$  kann nach der Abtrennung von der Hexaferriphase recycelt und dem Verfahren wieder zugeführt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird mit einer stark oxidierenden Schmelzatmosfera und Aufrechterhaltung dieser oxidierenden Atmosphäre über den gesamten Prozeß bis zur Temperung gewährleistet, daß bei hochreinen Einsatzprodukten hartmagnetische Einbereichsteilchen der eingangs genannten allgemeinen Formel hergestellt werden können mit Teilchengrößen bis zu 1  $\mu\text{m}$  und mit hohen Koerzitivfeldstärken über 3500 Oe, vorzugsweise über 4000 Oe.

Die oxidierende Schmelzatmosfera kann sowohl durch freien Sauerstoff- bzw. Luftzutritt zur Oberfläche der Schmelze im Schmelzbehälter und im Homogenisierungsteil als auch durch Diffusionssauerstoff durch die Platinbehälter hindurch sowie durch Einbringen eines stark sauerstoffhaltigen Rohstoffes (z. B. eines Nitrates) gewährleistet werden.

Besonders vorteilhaft bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist eine Arbeitsweise, bei der das Einsatzgemenge kontinuierlich unter Ausbildung eines Cold Top-Betriebes eingebracht wird. Cold Top-Betrieb bedeutet, daß die Gemengedecke auf dem Schmelzbad schwimmt und dabei die Schmelze von der Umgebung isoliert, wodurch Verdampfungsverluste vermieden werden.

Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Herstellung von hartmagnetischen Einbereichsteilchen mit hohen Koerzitivfeldstärken, gekennzeichnet durch eine Schmelzeinrichtung, eine Abkühleinrichtung, eine Tempereinrichtung, eine Mahleinrichtung und eine Trenneinrichtung, worin die Schmelzeinrichtung gebildet wird durch ein elektrisch beheiztes Platingefäß, eine sich daran anschließende Läuterrohr- und Homogenisiereinrichtung, die weiter unten näher erläutert wird, und eine Abkühleinrichtung für die Schmelze durch zwei gegeneinanderlaufende, gekühlte Metallwalzen, durch die die hohe Abkühlgeschwindigkeit bewirkt wird. Die dabei gebildeten Flakes gelangen aus einer Sammeleinrichtung in eine Tempereinrichtung mit einer Gaszu- und Gasabführung, wobei besonders zu beachten ist, daß die einzelnen Flakes mit dem größten Teil ihrer Oberfläche der Sauerstoffspülung ausgesetzt sind.

An die Tempereinrichtung schließt sich eine Mahleinrichtung an, in der die Flakes zerbrochen werden auf eine Größe von kleiner 1 mm, vorzugsweise kleiner 100  $\mu\text{m}$ . Als Mahleinrichtung können übliche Mühlen eingesetzt werden.

Die zerbrochenen Flakes gelangen anschließend in einen Lösungsbehälter, in dem die leichter lösliche Matrix (Boratglas und Bariumboratkristalle) herausgelöst wird. Dies erfolgt beispielsweise mit einer verdünnten Säure, z. B. mit Essigsäure. Dann wird das erhaltene kristalline Produkt gewaschen und getrocknet.

Die erfindungsgemäße Läuterrohr- und Homogenisiereinrichtung besteht aus einem ersten rohrförmigen Horizontalabschnitt (Nachschmelzer), in dem die Schmelztemperatur auf etwa 1340 bis 1380°C gehalten wird. Mit dem ersten Horizontalabschnitt verbundenen ist ein senkrecht verlaufender, ebenfalls rohrförmiger Vertikalabschnitt, an den sich ein damit verbundener und auf Höhe des Schmelzspiegels in dem Platingefäß verlaufender zweiter Horizontalabschnitt anschließt. Der zweite Horizontalabschnitt kann eine freie Oberfläche aufweisen, die einen ungehinderten Luft- und Sauerstoffzutritt ermöglicht.

Durch die vorgenommene Gliederung des Schmelzgefäßes in Vorschmelzer (Platingefäß 1), Nachschmelzer (erster Horizontalabschnitt), Läuter- und Homogenisierungsteil mit

zahlreichen Einbauten (Schikanen) wird durch einen langen Weg der Schmelze und eine gezielte Einstellung des Temperaturprofils vom Einschmelzen bis zum Auslaufen eine gute Homogenität des geschmolzenen Materials gewährleistet.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten hartmagnetischen Einbereichsteilchen aus Bariumhexaferrit, Strontiumhexaferrit oder Barium/Strontium-hexaferrit mit Teilchengrößen unter 550 nm. Derartige Teilchen werden vorteilhaft in kosmetische und/oder pharmazeutische Mittel eingebracht, die eine Anregung der Durchblutung der Haut auch ohne Anlegen eines Magnetfeldes ermöglichen.

Die Vorteile der Erfindung bestehen in der sicheren Fertigung hochkoerzitiver hartmagnetischer Einbereichsteilchen bei einstellbarer Korngröße, wobei diese Teilchen vorteilhaft in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen eingesetzt werden können. Ein weiterer Verfahrensvorteil besteht darin, daß Hilfsstoffe prozeßintern im Kreislauf geführt werden können.

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispielen näher erläutert werden. In der dazugehörigen Zeichnung zeigt

Fig. 1 ein Fließbild des Verfahrens;

Fig. 2 eine schematische Darstellung der Läuterrohr- und Homogenisiereinrichtung der Erfindung.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung von hartmagnetischen Einbereichsteilchen mit hoher Koerzitivfeldstärke besteht aus einer Schmelzeinrichtung, einer Abkühleinrichtung, einer Tempereinrichtung 20, einer Mahleinrichtung 21 und einer Trenneinrichtung 22, worin die Schmelzeinrichtung gebildet wird durch ein direkt elektrisch beheiztes Platingefäß 1, eine unter dem Platingefäß 1 angeordnete direkt beheizte Läuterrohr- und Homogenisiereinrichtung 2 mit wenigstens einem ersten Horizontalabschnitt 3, einem damit verbundenen und senkrecht verlaufenden Vertikalabschnitt 4 und einem mit dem Vertikalabschnitt 4 verbundenen und auf Höhe des Schmelzspiegels 11 im Platingefäß 1 verlaufenden zweiten Horizontalabschnittes 5, wobei die ebenfalls aus Platin bestehende Läuterrohr- und Homogenisiereinrichtung 2 in den einzelnen Abschnitten angeordnete Schikanen 6 aufweist. Die Schmelzeinrichtung enthält weiterhin einen in dem zweiten Horizontalabschnitt 5 angeordneten Speiser 7 mit Ablaufdüse 8. Die Abkühleinrichtung wird durch gegeneinanderlaufende, gekühlte Metallwalzen 10 für die aus der Ablaufdüse 8 austretende Schmelze gebildet.

Die im Strömungsbereich der Schmelze angeordneten Schikanen sind unterschiedlich geformte Einbauten und bewirken eine Änderung der Strömungsrichtung und damit eine besonders intensive Durchmischung der Schmelze, um diese sehr homogen am Düsenaustritt zu erhalten.

Das gesamte Aggregat ist derart in einen Feuerfestkörper eingebaut, daß zwischen Platin- und Feuerfestmaterial eine stark poröse keramische Schicht existiert, in die an mehreren Stellen Platin-Einspeiseröhrchen für Sauerstoffgas eingebettet sind. Über ein Sauerstoffversorgungssystem läßt sich ein Sauerstoffaußendruck erzeugen, der den Transport von Sauerstoff durch die Platinröhrchen an die Schmelze ermöglicht. Dadurch wird zusätzlich eine stark oxidierende Schmelzatmosfera gesichert, die primär durch Zugabe eines starken Oxidationsmittels als Gemengebestandteil erzeugt wird, z. B. durch Zugabe eines stark sauerstoffhaltigen Salzes, wie Bariumnitrat.

Nachfolgend wird konkret die Herstellung eines Bariumhexaferrits als Beispiel beschrieben, wobei die Erfindung darauf nicht eingeschränkt ist.

## Beispiel 1

Das Ausgangsgemenge bestand aus 664,6 g eines Eisenoxidrohstoffes, der 99,6 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthielt, 1224 g  $\text{BaCO}_3$  und 627 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Dabei wurde ein Viertel des  $\text{BaCO}_3$  bei unverändertem  $\text{BaO}$  in der Schmelze als  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  eingesetzt. Die Schmelztemperatur betrug  $1350^\circ\text{C}$ , der  $\text{O}_2$ -Partialdruck betrug 0,2 bar. Unter diesen Bedingungen verweilte die Schmelze etwa 3,5 Stunden. Die Abkühlung der Schmelze erfolgte mit einer Geschwindigkeit von  $2,5 \times 10^4$   $^\circ\text{C}/\text{Sekunde}$ . Bei der anschließenden Temperung der gebildeten Flakes wurde eine Temperatur von  $830^\circ\text{C}$  für 2 Stunden bei lockerer Packung der Flakes und intensiver Luftumspülung eingehalten. Die Separierung von Matrixphase und Bariumhexaferritphase des auf eine Korngröße von kleiner 125  $\mu\text{m}$  zerbrochenen Produktes erfolgte mit 20%iger Essigsäure. Danach wurde das Pulver dreimal mit Wasser gewaschen und bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknet.

Die Teilchengröße des Endproduktes (Sechsecke, längste Strecke auf der Basisfläche) betrug 100 bis 550 nm; die Koerzitivfeldstärke 5041 Oe. Der Gehalt an freiem Barium lag bei nur noch 0,07 Gew.-%.

## Beispiel 2

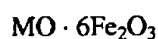
Es wurde wie im Beispiel 1 gearbeitet mit den folgenden Unterschieden: Das Ausgangsgemenge bestand aus 36,5 kg eines Eisenoxidrohstoffes, der 99,6 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthielt, 60,5 kg  $\text{BaCO}_3$  und 28,5 kg  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Dabei wurde ein Fünftel des  $\text{BaCO}_3$  bei unverändertem  $\text{BaO}$  in der Schmelze als  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  eingesetzt. Die Abkühlgeschwindigkeit betrug  $10^4$   $^\circ\text{C}/\text{Sekunde}$ .

## Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde wie im Beispiel 1 gearbeitet, mit Ausnahme dessen, daß ein Eisenrohstoff mit 95,9 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eingesetzt wurde. Die Flakes wurden im Temperofen bei  $830^\circ\text{C}$  ohne besondere Überwachung der Atmosphäre getempert. Das Separieren der Matrix erfolgte mit 40%iger Essigsäure, und es wurde einmal mit Wasser nachgewaschen. Die erhaltenen Bariumhexaferriteilchen hatten eine Koerzitivfeldstärke von 3800 Oe, und der Gehalt an freiem Barium lag bei 0,2 Gew.-%.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hartmagnetischen Einbereichsteilchen mit hoher Koerzitivfeldstärke gemäß der allgemeinen Formel



worin M Barium, Strontium oder ein Gemisch von Barium und Strontium bedeutet, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus einem hochreinen Gemenge ein Glas der Zusammensetzung  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  25 bis 30 Mol-%  
 $\text{BaO}$  40 bis 42 Mol-%  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  30 bis 33 Mol-%  
 unter starken und konsequent oxidischen Bedingungen bei Temperaturen von  $1360 \pm 20^\circ\text{C}$  erschmolzen wird, die Schmelze einer Schnelldühlung mit einer Abkühlgeschwindigkeit von gleich oder größer als  $10^4$   $^\circ\text{C}/\text{Sekunde}$  unter gleichzeitiger Flakesbildung unterworfen wird, die geformten glasigen Flakes bei  $790$  bis  $840^\circ\text{C}$  für 1 bis 3 Stunden getempert und danach zerbrochen werden, die in Säure leicht lösliche Matrix entfernt

wird und die verbliebene kristalline Barium(Strontium)-hexaferritphase gewaschen und getrocknet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man konsequent oxidische Bedingungen durch einen Sauerstoff-Partialdruck von wenigstens 0,2 bar bei Abwesenheit von Reduktionsmitteln einstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hartmagnetischen Einbereichsteilchen auf eine Korngröße im Bereich von 0,1 bis 1  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,1 bis 0,55  $\mu\text{m}$  eingestellt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperung im Temperaturbereich von  $825$  bis  $835^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von 1 bis 2,5 Std. durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während der Temperung die hartmagnetischen Einbereichsteilchen an nahezu ihrer gesamten Oberfläche ständig von einem sauerstoffhaltigen Gas umspült werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die getemperten hartmagnetischen Einbereichsteilchen gewaschen werden, bis der Anteil anhaftender Fremdstoffe unter 0,2 Gew.-% freies Barium oder freies Strontium liegt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelze Flußmittel zugegeben werden, die nach der Abtrennung mittels Säure von der Säure separiert danach wieder der Schmelze zugeführt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Flußmittel  $\text{B}_2\text{O}_3$  ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das als Ausgangsstoff eingesetzte Metalloxidpulver eine Reinheit von wenigstens 99,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hat.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Schmelzen des Gemenges unter Aufrechterhaltung eines Cold-Top-Betriebes erfolgt.

11. Vorrichtung zur Herstellung von hartmagnetischen Einbereichsteilchen mit hoher Koerzitivfeldstärke, bestehend aus einer Schmelzeinrichtung, einer Abkühlvorrichtung, einer Temporeinrichtung (20), einer Mahleinrichtung (21) und einer Trenneinrichtung (22), worin die Schmelzeinrichtung gebildet wird durch ein direkt beheiztes Platingefäß (1), eine unter dem Platingefäß (1) angeordnete direkt beheizte Läuterrohr- und Homogenisiereinrichtung (2) mit wenigstens einem ersten Horizontalabschnitt (3), einem damit verbundenen und senkrecht nach oben verlaufenden Vertikalabschnitt (4) und einem mit dem Vertikalabschnitt (4) verbundenen und auf Höhe des Schmelzspiegels (11) im Platingefäß (1) verlaufenden zweiten Horizontalabschnittes (5), wobei die ebenfalls aus Platin bestehende Läuterrohr- und Homogenisiereinrichtung (2) in den einzelnen Abschnitten angeordnete Schikanen (6) aufweist, und wobei die Schmelzeinrichtung weiterhin einen in dem zweiten Horizontalabschnitt (5) angeordneten Speiser (7) mit Ablaufdüse (8) hat.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlvorrichtung durch gegeneinanderlaufende, gekühlte Metallwalzen (10) für die aus der Ablaufdüse (8) austretende Schmelze gebildet wird.

13. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die im Strömungsbereich der Schmelze angeordneten Schikanen unterschiedlich geformte Einbauten sind, die zu einer Änderung der Strömungsrichtung führen.

14. Verwendung von hartmagnetischen Einbereichsteilchen mit hoher Koerzitivfeldstärke und einer Teilchengröße im Bereich von 0,1 bis 0,55  $\mu\text{m}$  in kosmetischen Zubereitungen.

15. Verwendung von hartmagnetischen Einbereichsteilchen mit hoher Koerzitivfeldstärke und einer Teilchengröße im Bereich von 0,1 bis 0,55  $\mu\text{m}$  zur Herstellung von pharmakologischen Zubereitungen.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

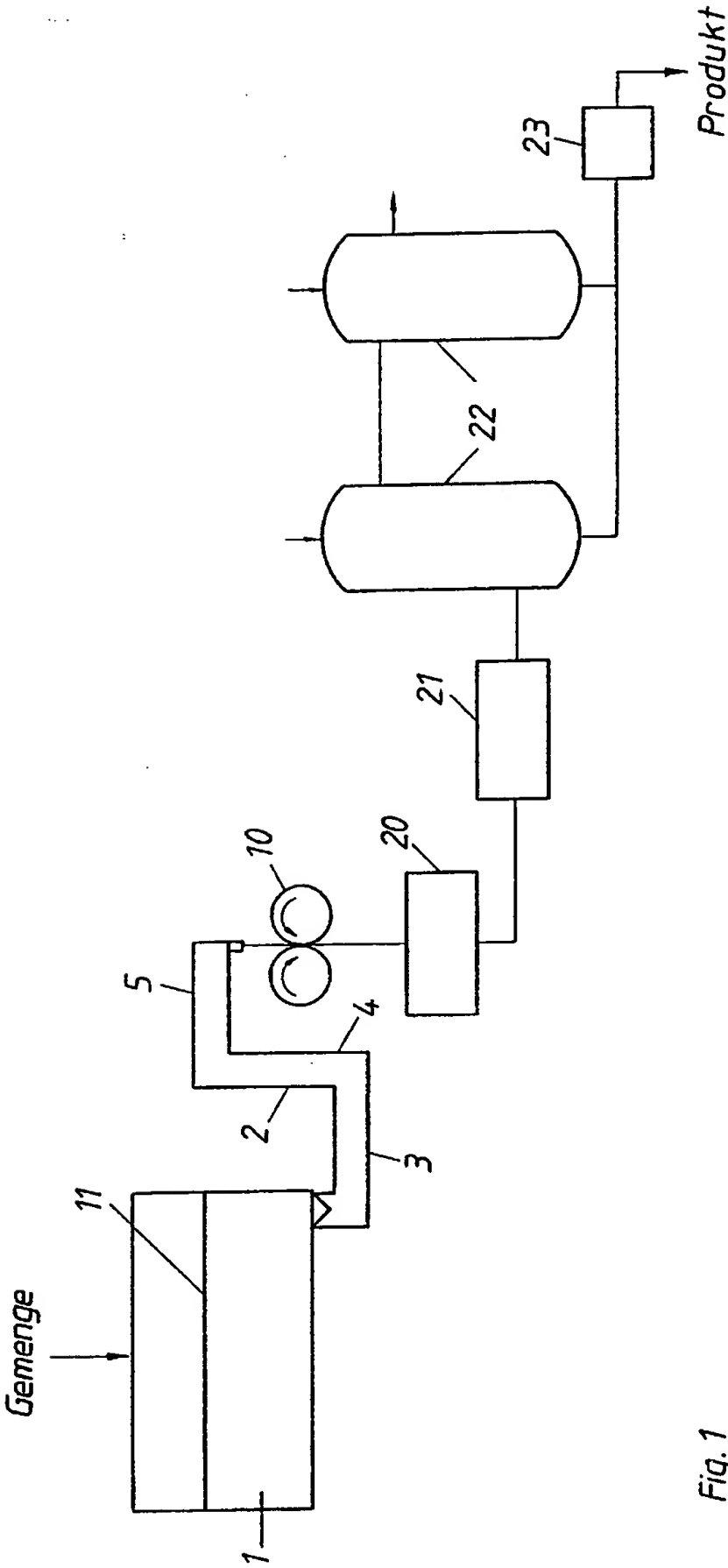


Fig. 1

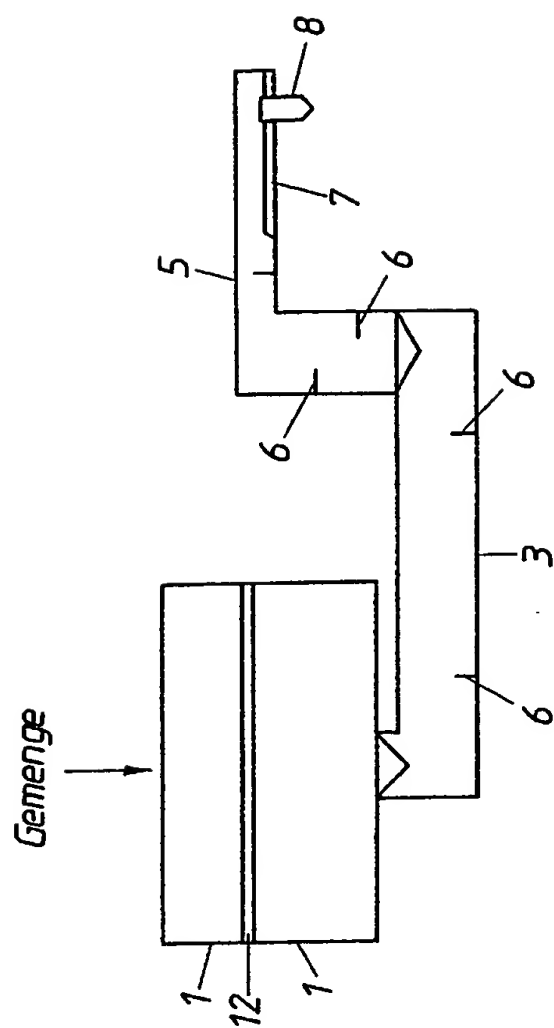


Fig. 2